

AO

18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Patentschrift
DE 35 28 882 C 2

61 Int. Cl.⁸:
A 61 K 7/13
C 09 B 51/00
C 09 B 57/00

21 Aktenzeichen: P 35 28 882.5-43
22 Anmeldetag: 12. 8. 85
43 Offenlegungstag: 20. 2. 86
46 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 4. 4. 96

DE 35 28 882 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31
13.08.84 LU 85 501

73 Patentinhaber:
L'Oréal, Paris, FR

74 Vertreter:
Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr.phil., Pat.-Anw., 81679
München

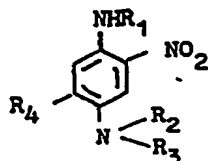
72 Erfinder:
Grollier, Jean-Francois, Paris, FR; Cotteret, Jean,
Franconville, FR; Rosenbaum, Georges, Asnieres, FR

58 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

AT 3 92 730
AT 2 00 263
CH 5 86 550
GB 21 12 818
US 31 68 442
Chemical Abstracts, 93:241175m(1980);

64 Färbemittel für Keratinfasern und Färbeverfahren unter Verwendung dieser Mittel

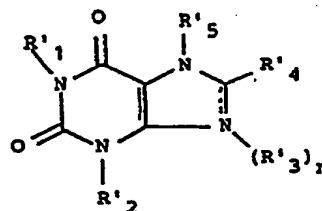
57 Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für Hum-
anhaare, das in einem geeigneten Träger mindestens einen
Nitro-Direktfarbstoff der 2-Nitro-p-phenylendiamin-Reihe
der Formel (I)



(I)

worin

R₁ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 oder 2
Kohlenstoffatomen oder einen β-Hydroxyethylrest bedeutet;
R₂ einen β-Hydroxyethylrest bedeutet;
R₃ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 oder 2
Kohlenstoffatomen oder einen β-Hydroxyethylrest bedeutet;
R₄ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlen-
stoffatomen oder eine Halogengruppe bedeutet,
wobei, falls R₄ nicht für ein Wasserstoffatom steht, R₃ ein
Wasserstoffatom darstellt,
in freier Form oder in Form eines Salzes enthält,
dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Xanthinde-
rivat der allgemeinen Formel (II)



(II)

worin

n für 0 oder 1 steht;
R'₁ und R'₂ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis
4 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxylalkylgruppe mit 2
oder 3 Kohlenstoffatomen bedeuten;
R'₃ ein Wasserstoffatom darstellt;
R'₄ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlen-
stoffatomen oder ein Halogenatom bedeutet,
wobei R'₄ außerdem eine Oxogruppe bedeuten kann, wenn
R'₁ = R'₂ = R'₅ = H und n = 1 sind,
R'₅ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen, einen Niedrigmono- oder -polyhydroxy-
alkylrest, eine N-(2'-Hydroxy-ethyl)-N-methyl-3-amino-2-hy-
droxypropyl-Kette, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen, die durch einen Heterocyclus mit zwei identischen
Heteroatomen, wie Stickstoff, oder mit zwei verschiedenen
Heteroatomen, wie Stickstoff oder Sauerstoff, und insbe-
sondere durch eine 1-Piperidinoethyl-, 1-Piperazinoethyl-,
4-Morpholinomethyl- oder 4-Morpholinoethylgruppe substi-
tuiert ist, eine Essigsäuregruppe oder eine Propan-3-sulfon-
säuregruppe bedeutet; und
R'₁, R'₂, R'₃, R'₄ und R'₅ nicht gleichzeitig für ein Wasser-
stoffatom stehen können, umfaßt,
wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) entwe-
der in freier Form oder in Form eines Salzes mit einer
anorganischen oder organischen Säure vorliegen.

DE 35 28 882 C 2

Die Erfindung betrifft ein Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für lebende Humanhaare, das mindestens einen N-substituierten 2-Nitro-p-phenylendiamin-Direktfarbstoff enthält. Die Erfindung betrifft

auch ein Färbeverfahren unter Einsatz dieser Mittel.

Bekanntlich können Nitro-p-phenylendiamine und deren Substitutionsprodukte in Färbemitteln zum Färben von Keratinfasern eingesetzt werden.

Diese Farbstoffe führen zu einer Direktfärbung (auch semi-permanente Färbung genannt) der Haare. Sie können auch in Oxidationsfärbemitteln eingesetzt werden, damit man zusammen mit dem Oxidationsfarbstoff

komplementäre Reflexe und reflexreiche Nuancen erhält.

Beim Haarfärben sind die blauen, roten, malvenfarbenen und violetten Töne als Bestandteile zur Erzielung der gewünschten Farbtöne erforderlich. Es ist daher bereits vorgeschlagen worden, als Direktfarbstoffe zum Haarfärben Derivate von 2-Nitro-p-phenylendiamin einzusetzen, deren Aminogruppe in 4-Stellung mono- oder disubstituiert ist, wobei aber die Aminogruppe in 1-Stellung monosubstituiert sein kann, wobei der aromatische

Cyclus an den übrigen Stellungen gegebenenfalls substituiert ist, so z. B. in der AT-B-200 263, der US-A-3 168 442 und der CH-B-586 550.

Diese klassischen Derivate von 2-Nitro-p-phenylendiamin sind sehr häufig in Wasser nicht ausreichend löslich oder dispergierbar. Dies stellt beim Haarfärben einen wesentlichen Nachteil dar, wenn man dunkle Nuancen erzielen möchte. Ist nämlich der Farbstoff im Färbemilieu nicht ausreichend solubilisiert, dann führt dies zu Unregelmäßigkeiten in der Färbung. Außerdem läuft man Gefahr, daß die erhaltenen Färbungen schwächer als gewünscht sind. Enthalten Färbeformulierungen beispielsweise einen hohen Farbstoffgehalt, damit man bunte Nuancen erzielen kann, oder sind die Träger nur wenig solubilisierend, dann kann es geschehen, daß die Farbstoffe auskristallisieren, im Färbegrad verbleiben und nicht auf das Haar aufziehen.

Zur Verbesserung der Löslichkeit des 2-Nitro-p-phenylendiamin-Farbstoffs ist der Zusatz von organischen Lösungsmitteln, wie Ethanol (so z. B. in der AT-B-200 263 und in der US-A-3 168 442) oder auch mehrwertige Alkohole (z. B. in der CH-B-586 550), vorgeschlagen worden.

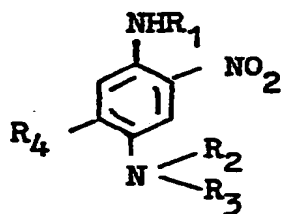
Die Färbepreparate, die ausgehend von 2-Nitro-p-phenylendiamin-Derivaten hergestellt wurden, deren Aminogruppe in 4-Stellung mono- oder disubstituiert ist und deren Aminogruppe in 1-Stellung gegebenenfalls monosubstituiert sein kann, wobei der aromatische Cyclus an den übrigen Stellungen gegebenenfalls substituiert ist, genügen bis heute nicht den Anforderungen, die an eine gute Färbung gestellt werden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß man durch Einverbleiben eines Xanthinderivats in ein Färbemittel, das mindestens einen roten, malvenfarbenen, blauen oder violetten Nitro-Direktfarbstoff enthält, welcher aus einem 2-Nitro-p-phenylendiamin besteht, dessen Aminogruppe in 4-Stellung durch niedrige Alkyl- oder Hydroxyalkylreste mono- oder disubstituiert ist und dessen Aminogruppe in 1-Stellung gegebenenfalls durch einen niedrigen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest monosubstituiert ist, wobei der aromatische Cyclus in der p-Stellung zur NO₂-Gruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, die Löslichkeit des oder der roten, malvenfarbenen, blauen oder violetten Nitro-Direktfarbstoffe erhöhen kann. Dies beruht auf einem Co-Solubilisierungsphänomen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel besitzen somit den Vorteil, daß sie die mögliche Färbekraft des Nitro-Direktfarbstoffs aus der Reihe der oben aufgeführten, substituierten 2-Nitro-p-phenylendiamine besser ausnutzen können.

In der Tat kann durch die Zugabe des Co-Solubilisierungsmittels vermieden werden, daß die Nitro-Direktfarbstoffe aus der Reihe der 2-Nitro-p-phenylendiamine in Färbeformulierungen, die an diesen Farbstoffen reich sind, oder in Färbeformulierungen, die einen wenig solubilisierenden Träger enthalten, auskristallisieren. Das im erfindungsgemäßen Mittel eingesetzte Co-Solubilisierungsmittel besitzt außerdem den Vorteil, daß es ungefärbt ist und folglich die ursprünglich gewünschten Nuancen nicht verändert, die sich aus der Kombination mehrerer Farbstoffe mit unterschiedlichen Farben ergeben.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für Humanhaare, das in einem geeigneten Träger mindestens einen Nitro-Direktfarbstoff der 2-Nitro-p-phenylendiamin-Reihe der Formel (I)



(I)

worin

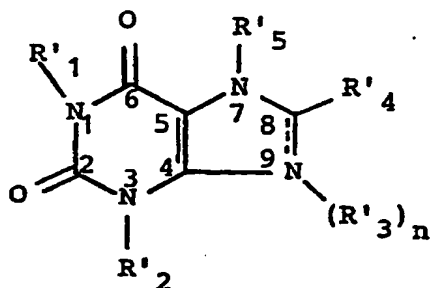
R₁ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder einen β-Hydroxyethylrest bedeutet;

R₂ einen β-Hydroxyethylrest bedeutet;

R₃ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder einen β-Hydroxyethylrest bedeutet;

R₄ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Halogengruppe bedeutet,

wobei, falls R_4 nicht für ein Wasserstoffatom steht, R_3 ein Wasserstoffatom darstellt, in freier Form oder in Form eines Salzes enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens ein Xanthinderivat der allgemeinen Formel (II)



(II)

worin

n für 0 oder 1 steht;

R'_1 und R'_2 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeuten;

R'_3 ein Wasserstoffatom darstellt;

R'_4 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom bedeutet,

wobei R'_4 außerdem eine Oxogruppe bedeuten kann, wenn $R'_1 = R'_2 = R'_3 = H$ und $n = 1$ sind,

R'_5 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Niedrigmono- oder -polyhydroxyalkylrest, eine N-(2'-Hydroxy-ethyl)-N-methyl-3-amino-2-hydroxypropyl-Kette, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch einen Heterocyclus mit zwei identischen Heteroatomen, wie Stickstoff, oder mit zwei verschiedenen Heteroatomen, wie Stickstoff oder Sauerstoff, und insbesondere durch eine 1-Piperidinoethyl-, 1-Piperazinoethyl-, 4-Morpholinomethyl- oder 4-Morpholinoethylgruppe substituiert ist, eine Essigsäuregruppe oder eine Propan-3-sulfonsäuregruppe bedeutet; und

R'_1, R'_2, R'_3, R'_4 und R'_5 nicht gleichzeitig für ein Wasserstoffatom stehen können, umfaßt, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) entweder in freier Form oder in Form eines Salzes mit einer anorganischen oder organischen Säure vorliegen.

Als Verbindungen der allgemeinen Formel (II) setzt man in den erfindungsgemäßen Farbstoffen vorzugsweise Theophyllin, Koffein, 7-(2,3-Dihydroxypropyl)-theophyllin und Harnsäure ein.

Von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I), deren Löslichkeit aufgrund der Anwesenheit der Verbindung der Formel (II) erhöht werden kann, kann man nennen:

- (a) die Verbindung, worin $R_1 = \text{Methyl}$, $R_2 = R_3 = \beta\text{-Hydroxyethyl}$ und $R_4 = H$;
- (b) die Verbindung, worin $R_1 = R_3 = \text{Methyl}$, $R_2 = \beta\text{-hydroxyethyl}$ und $R_4 = H$;
- (c) die Verbindung, worin $R_1 = R_2 = R_3 = \beta\text{-Hydroxyethyl}$ und $R_4 = H$;
- (d) die Verbindung, worin $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = \beta\text{-Hydroxyethyl}$ und $R_4 = \text{Methyl}$;

sowie die entsprechenden Säuresalze.

Zur Erläuterung sind in der nachfolgenden Tabelle die Löslichkeitsgrenzen bei 18°C eines Farbstoffs der allgemeinen Formel (I) in Gegenwart einer gleichbleibenden Menge mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (II) aufgeführt, wobei diese Löslichkeitsgrenzen in der folgenden Zusammensetzung bestimmt wurden:

Verbindung der Formel (II)	y g
Verbindung der Formel (I)	x g
Ethylenglykol-monoethylether	10 g
2-Amino-2-methyl-1-propanol,	100 g
q.s.p. pH 9,6 Wasser q.s.p.	

x ist die maximale Menge des untersuchten Farbstoffs der allgemeinen Formel (I), die man in dem so definierten Träger lösen kann.

Zur Bestimmung der Löslichkeiten verfährt man wie folgt: Man dispergiert einen großen Überschuß des Farbstoffs der allgemeinen Formel (I) mit y g der Verbindung der allgemeinen Formel (II) in der oben beschriebenen kosmetischen Basis. Die Zusammensetzung läßt man 15 min bei 60°C (Wasserbad) stehen, kühlt dann mit Hilfe von Umgebungsluft unter Rühren während 30 min ab, wobei man sicherstellt, daß die Raumtemperatur oberhalb 18°C liegt. Nach Ablauf der 30 min gibt man die Zusammensetzung in einen bei 18°C gehaltenen Behälter. Die Zusammensetzung muß dort mindestens 48 h verweilen. Nachdem man sie aus dem Behälter herausgenommen hat, filtriert man die Zusammensetzung unmittelbar. Die gesammelten Filtrate analysiert man anschließend chromatographisch mittels HPLC, um den Farbstoffgehalt zu bestimmen.

Farbstoff der
Formel (I)

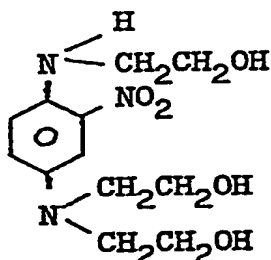
Löslichkeitsgrenzen des Farbstoffes der Formel (I)

allein zusammen mit Verb. der
y = 0 Formel (II), y = 1,5 g

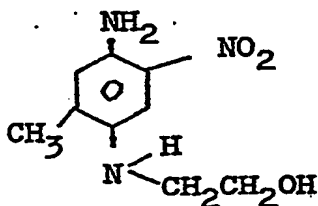
A

B

C



allein	zusammen mit Verb. der Formel (II), y = 1,5 g	A	B	C
0,74%	1,90%	1,69%	1,45%	
	(2,57) ⁺	(2,28) ⁺	(1,96) ⁺	



0,07%	0,41%	0,19%	0,24%
	(5,86) ⁺	(2,71) ⁺	(3,43) ⁺

A = Koffein

B = Theophyllin

C = 7-(2,3-Dihydroxypropyl)-theophyllin

⁺ = die in Klammern angegebene Zahl zeigt die Löslichkeitsverbesserung des Farbstoffs der allgemeinen Formel (I) in Gegenwart der Verbindung der allgemeinen Formel (II). So ist z.B. der Farbstoff der Formel (I): 1-N-(β -Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-N',N'-(bis- β -hydroxyethyl)aminobenzol 2,57 mal löslicher in dem zuvor genannten Träger, wenn die Koffeinhmenge in dem Träger von 0 auf 1,5 g zunimmt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind insbesondere beschrieben in den FR-PS 11 01 904, 14 11 124, 14 54 313 und 14 54 314 sowie in der US-PS 31 68 442 und in der FR-Patentanmeldung 81-19 393.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind dem Fachmann gut bekannt.

Nach den bevorzugten Ausführungsformen ist (sind) die Verbindung(en) der allgemeinen Formel (I) (und/oder die entsprechenden Salze) im erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 3 Gew.-% vorhanden, ausgedrückt als freie Base und bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Die Verbindung(en) der allgemeinen Formel (II) (und/oder die entsprechenden Salze) ist (sind) im erfindungsgemäßen Mittel in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,3 bis 3 Gew.-% vorhanden, ausgedrückt als freie Base und bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können neben den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II), die in freier Form oder in Form eines Salzes vorliegen, außerdem enthalten:

- (1) Oxidationsbasen, wie p-Phenylendiamine, p-Aminophenole und heterocyclische Basen;
- (2) einen oder mehrere Kuppler, die zur Klasse der m-Phenylendiamine, m-Aminophenole und m-Phenole oder auch zu den heterocyclischen Kupplern gehören, wenn das Mittel mindestens eine Oxidationsbase enthält;
- (3) o-Phenylendiamine und o-Aminophenole, die gegebenenfalls am Kern oder an den Aminfunktionen Substituenten aufweisen, oder auch o-Diphenol;

- (4) Farbstoff-Präkursoren der Benzolreihe, die am Kern mindestens drei Substituenten aufweisen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-, Methoxy- oder Aminogruppen;
 (5) Farbstoff-Präkursoren der Naphthalinreihe;
 (6) Leucoderivate von Indoanilinen, Indophenolen oder Indoaminen;
 (7) Nitro-Direktfarbstoffe, die sich von denen der allgemeinen Formeln (I) und (II) unterscheiden;
 (8) nicht-nitrierte Direktfarbstoffe, wie z. B. Azo- und Anthrachinon-Farbstoffe.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können außerdem als geeigneten Träger Wasser und/oder organische Lösungsmittel enthalten, die kosmetisch verträglich sind. Dazu zählen insbesondere Alkohole, wie Ethylalkohol, Isopropylalkohol, Benzylalkohol und Phenylethylalkohol, oder Glykole oder Glykoether, wie z. B. Ethylenglykol und dessen Monomethyl-, Monoethyl- und Monobutylether, Propylenglykol, Butylenglykol, Dipropylenglykol sowie die Alkylether von Diethylenglykol, wie z. B. der Monoethylether oder Monobutylether von Diethylenglykol. Diese Lösungsmittel sind in Konzentrationen von 0,5 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Zu dem erfindungsgemäßen Mittel kann man auch Fettamide zugeben, wie die Mono- und Diethanolamide von Koprasäurederivaten, von Laurinsäure oder von Olefinsäure; diese sind in Konzentrationen von 0,05 bis 10 Gew.-% vorhanden.

Zum erfindungsgemäßen Mittel kann man auch anionische, kationische, nicht-ionische oder amphotere, grenzflächenaktive Mittel sowie deren Mischungen geben. Die grenzflächenaktiven Mittel sind im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in einem Anteil von 0,1 bis 50 Gew.-% und vorteilhafterweise von 1 bis 20 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Als grenzflächenaktive Mittel kann man insbesondere die anionischen grenzflächenaktiven Mittel nennen, welche entweder allein oder in Mischung eingesetzt werden, insbesondere zusammen mit den Alkalisalzen, Magnesiumsalzen, Ammoniumsalzen, Aminsäuren oder Alkanolaminsalzen der folgenden Verbindungen:

Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylamidsulfate, die gegebenenfalls ethoxyliert sind, Alkylsulfonate, Alkylamidsulfonate, α -Olefinsulfonate; Alkylsulfoacetate;

Die Alkylreste dieser Verbindungen besitzen eine lineare Kette mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen.

In Form der obigen Salze kann man auch Fettsäuren, wie Laurin-, Myristin-, Olein-, Ricxinol-, Palmitin- und Stearinsäure, Säuren von Kopraöl oder hydriertem Kopraöl und Carbonsäuren von Polyglykolethern einsetzen.

Als kationische, grenzflächenaktive Mittel kann man insbesondere Fettaminsalze, quaternäre Ammoniumsalze, wie die Chloride und Bromide von Alkyldimethylbenzylammonium, Alkyltrimethylammonium, Alkyldimethylhydroxyethylammonium und Dimethyldialkylammonium, Alkylpyridiniumsalze und Imidazolinderivate nennen. Die Alkylgruppen der genannten quaternären Ammoniumderivate sind langkettige Gruppen mit vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Als Verbindungen mit kationischem Charakter kann man auch die Aminoxide nennen.

Von den amphoteren, grenzflächenaktiven Mitteln, die man einsetzen kann, kann man nennen: Alkylamino-(mono- und di)-propionate, Betaine, wie Alkylbetaine, N-Alkylsulfobetaine und N-Alkylaminobetaine, wobei der Alkylrest 1 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, und Cycloimidiniumverbindungen, wie Alkylimidazoline.

Als nicht-ionische, grenzflächenaktive Mittel, die man gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzen kann, kann man nennen: die Kondensationsprodukte eines Monoalkohols, eines Alkylphenols, eines Amids oder eines α -Diols mit Glycidol, wie die gemäß den FR-PSen 2 091 516, 2 169 787 und 2 328 763 hergestellten Verbindungen;

Verbindungen der Formel



worin R einen Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylarylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, m für eine ganze Zahl von 1 bis 10 (Grenzen einschließlich) steht; die Alkohole, Alkylphenole oder Fettsäuren, die polyethoxyliert oder polyglyceriliert sind und eine lineare Fettkette mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen; die Kondensate von Ethylenoxid und Propylenoxid mit Fettalkoholen; die mit mindestens 5 Mol Ethylenoxid polyethoxylierten Fettamide und die polyethoxylierten Fettamine.

Die Verdickungsmittel, die man zum erfindungsgemäßen Mittel geben kann, sind vorteilhafterweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Natriumalginat, Gummiarabikum, Guar gummi, Cellulosederivaten, wie Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Hydropropylmethylcellulose, Natriumsalz von Carboxymethylcellulose und Polymere von Acrylsäure; man kann auch anorganische Verdickungsmittel, wie Bentonit, verwenden.

Diese Verdickungsmittel verwendet man entweder allein oder in Mischung. Sie sind vorzugsweise in einem Anteil von 0,5 bis 5 Gew.-% und vorteilhafterweise in einem Anteil von 0,5 bis 3 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können derart formuliert sein, daß sie einen sauren, neutralen oder alkalischen pH-Wert besitzen. Der pH kann zwischen 4 und 10,5 und vorzugsweise zwischen 6 und 10 liegen. Als alkalischmachende Mittel, die man verwenden kann, kann man die Alkanolamine und die Alkali- oder Ammoniumhydroxide und -carbonate nennen. Zu den verwendbaren Säuren zählen Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und Citronensäure.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können außerdem verschiedene, übliche Adjuvantien enthalten. Dazu zählen beispielsweise Antioxidantien, Parfüms, Sequestrierer, filmbildende Produkte und Pflegemittel, Di-

spergiermittel, Haarkonditionierungsmittel, Konservierungsmittel, opakmachende Mittel sowie alle anderen üblicherweise in der Kosmetik eingesetzten Adjuvantien.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können in verschiedenen Formen vorliegen, die gewöhnlich zum Färben von Haaren eingesetzt werden. Dazu zählen beispielsweise verdickte oder gelierte Flüssigkeiten, Cremes und Schaumaersole. Sie können auch in jeder anderen zur Durchführung einer Färbung von Keratinfasern geeigneten Form vorliegen.

Enthält das erfindungsgemäße Mittel mindestens eine Oxidationsbase, dann vermischt man es zum Zeitpunkt der Anwendung mit Oxidationsmitteln, wie Alkaliperoxiden und -persalzen, z. B. Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Kaliumperoxid, Natriumperborat, Natriuimpercarbonat und Harnstoffperoxid.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein neues Verfahren zum Färben von Keratinfasern und insbesondere Humanhaaren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das oben definierte Färbemittel auf trockene oder feuchte Keratinfasern einwirken läßt. Man kann dabei die erfindungsgemäßen Mittel als nicht zu spülende Lotionen einsetzen, falls die Mittel keinen Oxidationsfarbstoff enthalten; dies bedeutet, daß man die erfindungsgemäßen Mittel auf Keratinfasern aufträgt und dann ohne vorheriges Spülen trocknet.

Bei den anderen Anwendungsformen trägt man die erfindungsgemäßen Mittel auf die Keratinfasern auf, läßt 3 bis 60 min und vorzugsweise 5 bis 45 min einwirken, spült dann, wäscht gegebenenfalls, spült erneut und trocknet.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel kann man auf natürliche oder gefärbte Haare, die gegebenenfalls dauergewellt sind, oder auf stark oder leicht entfärbte und gegebenenfalls dauergewellte Haare auftragen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Man stellt folgendes Mittel her:

		g
	1-N-(β -Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-N',N'-(bis- β -hydroxyethyl)-aminobenzol	1,8
	1-N-(β -Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-N'-(β -hydroxyethyl)-aminobenzol	0,1
	2-Methoxy-1-N-(β -hydroxyethyl)-amino-4-nitrobenzol	0,1
	(3-N-Methylamino-4-nitro)-phenoxyethanol	0,1
	1-Amino-2-nitro-4-N-(β -hydroxyethyl)-aminobenzol	0,3
	(3-N-Methylamino-4-nitro)-phenyl- β , γ -dihydroxypropylether	0,6
	Koffein	1,6
	Laurinsäure-diethanolamid	2,5
	Laurinsäure	1,5
	Laurinalkohol mit 40 Mol Ethylenoxid	3,0
	2-Ethoxyethanol	5,0
	Hydroxyethylcellulose (Natrosol 250 HHR® von Hercules)	0,1
	2-Amino-2-methyl-1-propanol q.s.p. pH 9,5	100
	entsalztes Wasser q.s.p.	

Man läßt dieses Mittel 30 min auf kastanienbraune Haare einwirken. Nach Spülen und Trocknen erhält man eine braune, purpurviolette Färbung.

Beispiel 2

Man stellt folgendes Mittel her:

	g	5
1-N-Methylamino-2-nitro-4-N'-methyl-N'-(β -hydroxyethyl)-aminobenzol	0,3	
2-Amino-4-methyl-5-N-(β -hydroxyethyl)-amino-nitrobenzol	0,2	10
[4-N-(β -Hydroxyethyl)-amino-3-nitro]-phenoxyethanol	1,0	
7-(2,3-Dihydroxypropyl)-theophyllin	0,9	
Nonylphenol mit 9 Mol Ethylenoxid	8,0	15
Öleinsäure-diethanolamid	2,0	
2-Butoxyethanol	10,0	
Hydroxypropylcellulose (Klucel G® von Hercules)	0,15	
2-Amino-2-methyl-1-propanol q.s.p. pH 9,0	100	20
entsalztes Wasser q.s.p.		

Man läßt dieses Mittel 20 min auf helle, kastanienbraune Haare einwirken. Man spült und trocknet und erhält eine rote, kupferfarbene Färbung.

Beispiel 3

Man stellt folgendes Mittel her:

	g	30
1,4-Diaminobenzol	0,2	
1-Amino-4-hydroxybenzol	0,1	
1-Methyl-4-methyl-3-hydroxybenzol	0,05	35
2-Amino-4-methyl-5-N-(β -hydroxyethyl)-amino-nitrobenzol	0,25	
7-(2,3-Dihydroxypropyl)-theophyllin	1,5	
Gemisch aus Cetyl- und Stearylalkohol (50/50)	18,0	40
2-Octyldodecanol	3,0	
Cetyl-stearylalkohol mit 15 Mol Ethylenoxid	3,0	
Ammoniumlaurylsulfat	12,0	
Natriumbisulfit (mit 35° B)	2,0	
Ammoniak (mit 22° B) (21,6%)	10,0	45
entsalztes Wasser q.s.p.	100	

Diese Creme verdünnt zum Zeitpunkt der Anwendung mit dem 1,5fachen ihres Gewichts mit einer oxidierenden Milch mit 6% Wasserstoffperoxid. Nach dem Mischen läßt man die erhaltene, neue Creme 30 min auf hell-kastanienbraune Haare einwirken. Nach Spülen und anschließendem Shampooieren trocknet man die Haare. Man erhält eine mahagonifarbene, dunkelblonde Färbung.

Beispiel 4

Man stellt folgendes Mittel her:

		g
5		
	2-Amino-4-chlor-5-N-(β -hydroxyethyl)-amino-nitrobenzol	0,6
10	[4-N-(β -Hydroxyethyl)-amino-3-nitro]-phenyl- β , γ -dihydroxypropylether	0,4
	1-N-Methylamino-2-nitro-4-N',N'-(bis- β -hydroxyethyl)-amino-benzol	0,15
	1-N-(β -Methoxyethyl)-amino-4-aminobenzol-dihydrochlorid	0,4
15	(2,4-Diamino)-phenoxyethanol-dihydrochlorid	0,05
	1,4-Dihydroxybenzol	0,15
	1-Amino-3-hydroxybenzol	0,1
	1,3-Dihydroxybenzol	0,25
20	Theophyllin	1,6
	Oleinalkohol, mit 2 Mol Glycerin glyceriniert	5,0
	Oleinalkohol, mit 4 Mol Glycerin glyceriniert	5,0
	Oleinsäure	5,0
	Oleindiethanolamid	12,0
25	Oleindiethanolamin	5,0
	Ethanol	10,0
	2-Ethoxyethanol	12,0
	Ethylendiamin-tetraessigsäure	0,2
30	Ammoniak (mit 22° B) (21,6%)	10,2
	Natriumbisulfit (mit 35° B)	1,3
	entsalztes Wasser q.s.p.	100

35 Diese Flüssigkeit verdünnt man zum Zeitpunkt der Anwendung mit einem gleichen Gewicht 6%igem Wasserstoffperoxid. Das erhaltene Gel läßt man 30 min auf kastanienbraune Haare einwirken. Die nach Spülen, Shampooieren und Trocknen erhaltene Nuance ist hellbraun-purpur-violett.

Beispiel 5

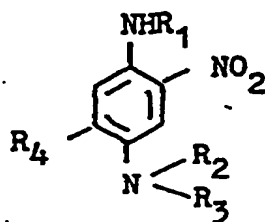
40 Man stellt folgendes Mittel her:

		g
45		
	1-N-Methylamino-2-nitro-4-N',N'-bis-(β -hydroxyethyl)-aminobenzol	1,1
	1-N-(β -Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-[N'-methyl-N'-(β -hydroxyethyl)-aminobenzol	0,1
50	(3-N-Methylamino-4-nitro)-phenyl- β , γ -dihydroxypropylether	0,6
	2-Amino-4-methyl-5-N-(β -hydroxyethyl)-amino-nitrobenzol	0,05
	Theophyllin	1,5
55	Nonylphenol mit 9 Mol Ethylenoxid	8,0
	Laurinsäure-diethanolamid	2,0
	2-Butoxyethanol	10,0
	Hydroxypropylcellulose (Glucel G® von Hercules)	0,15
60	Monoethanolamin q.s.p. pH 9,5 entsalztes Wasser q.s.p.	100 g

65 Man trägt diese Flüssigkeit auf kastanienbraune Haare auf und läßt 20 min einwirken; anschließend spült und trocknet man. Man erhält eine aschfarbene Färbung.

Patentansprüche

1. Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für Humanhaare, das in einem geeigneten Träger mindestens einen Nitro-Direktfarbstoff der 2-Nitro-p-phenylendiamin-Reihe der Formel (I)



(I)

worin

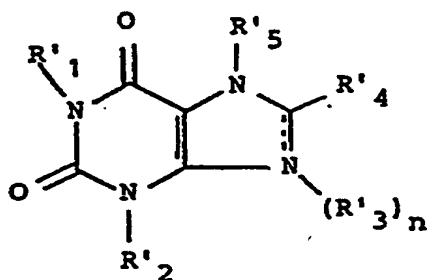
R₁ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder einen β-Hydroxyethylrest bedeutet;

R₂ einen β-Hydroxyethylrest bedeutet;

R₃ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder einen β-Hydroxyethylrest bedeutet;

R₄ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Halogengruppe bedeutet, wobei, falls R₄ nicht für ein Wasserstoffatom steht, R₃ ein Wasserstoffatom darstellt, in freier Form oder in Form eines Salzes enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Xanthinderivat der allgemeinen Formel (II)



(II)

worin

n für 0 oder 1 steht;

R'₁ und R'₂ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxylalkylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeuten;

R'₃ ein Wasserstoffatom darstellt;

R'₄ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom bedeutet,

wobei R'₄ außerdem eine Oxogruppe bedeuten kann, wenn R'₁ = R'₂ = R'₅ = H und n = 1 sind,

R'₅ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Niedrigmono- oder -polyhydroxyalkylrest, eine N-(2'-Hydroxy-ethyl)-N-methyl-3-amino-2-hydroxypropyl-Kette, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch einen Heterocyclus mit zwei identischen Heteroatomen, wie Stickstoff, oder mit zwei verschiedenen Heteroatomen, wie Stickstoff oder Sauerstoff, und insbesondere durch eine 1-Piperidinoethyl-, 1-Piperazinoethyl-, 4-Morpholinomethyl- oder 4-Morpholinoethylgruppe substituiert ist, eine Essigsäuregruppe oder eine Propan-3-sulfonsäuregruppe bedeutet; und

R'₁, R'₂, R'₃, R'₄ und R'₅ nicht gleichzeitig für ein Wasserstoffatom stehen können, umfaßt, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) entweder in freier Form oder in Form eines Salzes mit einer anorganischen oder organischen Säure vorliegen.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Theophyllin, Koffein, 7-(2,3-Dihydroxypropyl)-theophyllin und Harnsäure, enthält.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält, worin R₁ einen Methylrest, R₂ und R₃ einen β-Hydroxyethylrest und R₄ ein Wasserstoffatom bedeuten.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält, worin R₁ und R₃ eine Methylgruppe, R₂ eine β-Hydroxyethylgruppe und R₄ ein Wasserstoffatom bedeuten.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der allgemei-

nen Formel (I) enthält, worin R_1 , R_2 und R_3 eine β -Hydroxyethylgruppe und R_4 ein Wasserstoffatom bedeuten.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält, worin R_1 und R_3 ein Wasserstoffatom, R_2 eine β -Hydroxyethylgruppe und R_4 eine Methylgruppe bedeuten.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel (I), die in freier Form oder in Form eines Salzes vorliegt, im Mittel in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,1 bis 3 Gew.-% ausgedrückt als freie Base und bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorhanden ist.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel (II), die in freier Form oder in Form eines Salzes vorliegt, im Mittel in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,3 bis 3 Gew.-%, ausgedrückt als freie Base und bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorliegt.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der geeignete Träger Wasser und/oder ein (oder mehrere) organische(s) Lösungsmittel aufweist, wobei das (oder die) Lösungsmittel 0,5 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, ausmacht (ausmachen).

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sein pH zwischen 4 und 10,5 und vorzugsweise zwischen 6 und 10 liegt.

11. Färbeverfahren für Keratinfasern und insbesondere für Humanhaare, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Keratinfasern ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10 während 3 bis 60 Minuten einwirken läßt, daß man spült, daß man gegebenenfalls wäscht und erneut spült und daß man die Keratinfasern trocknet.

12. Verfahren nach Anspruch 11, worin das eingesetzte Färbemittel mindestens eine Oxidationsbase enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Anwendungszeitpunkt eine ausreichende Menge Oxidationsmittel zum eingesetzten Färbemittel gibt.

13. Färbeverfahren für Keratinfasern und insbesondere für Humanhaare, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Keratinfasern ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, aufbringt und daß man dann trocknet, ohne vorher zu spülen.